

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-113590

(43)Date of publication of application : 16.04.2002

(51)Int.Cl. B23K 35/22
B23K 35/26
H05K 3/34

(21)Application number : 2000-306006

(71)Applicant : SENJU METAL IND CO LTD

(22)Date of filing : 05.10.2000

(72)Inventor : NAKAMURA SHINZO
KURATA RYOICHI
TAKAHASHI HIROSHI

(54) SOLDER PASTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solder paste which lessens the non-melting of the solder paste in reflow and extremely lessens the occurrence of voids and dewetting.

SOLUTION: This solder paste is prepared by intimately mixing a powder mixture formed by mixing 10 to 30 vol.% first solder alloy powder composed of 10 to 45mass% Bi and the balance Sn and 70 to 90mass% second solder alloy powder composed of 7 to 11mass% Zn and the balance Sn and a pasty flux. The first solder alloy powder and the second solder alloy powder are so mixed that the composition after melting consisting of 70 to 11mass% Zn, 1 to 5mass% Bi and the balance Sn.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-113590

(P2002-113590A)

(43) 公開日 平成14年4月16日 (2002.4.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード ⁸ (参考)
B 2 3 K 35/22	3 1 0	B 2 3 K 35/22	3 1 0 B 5 E 3 1 9
35/26	3 1 0	35/26	3 1 0 A
H 0 5 K 3/34	5 1 2	H 0 5 K 3/34	5 1 2 C

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-306006(P2000-306006)

(22) 出願日 平成12年10月5日 (2000.10.5)

(71) 出願人 000199197

千住金属工業株式会社

東京都足立区千住橋戸町23番地

(72) 発明者 中村 新蔵

東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属工業株式会社内

(72) 発明者 倉田 良一

東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属工業株式会社内

(72) 発明者 高橋 宏

東京都足立区千住橋戸町23番地 千住金属工業株式会社内

Fターム(参考) 5E319 B801 B805 C022 C026 G003

(54) 【発明の名称】 ソルダペースト

(57) 【要約】

【課題】 Sn-Ag系、Sn-Cu系等の合金粉末を用いたソルダペーストは、融点が高いため電子部品を熱損傷させ、Sn-Bi系鉛フリーはんだを用いたソルダペーストは融点は低いが脆性で破壊しやすく、またSn-Zn系は融点はあまり高くないが、ボイドやディウエットが大量に発生していた。

【解決手段】 本発明は、10～45質量%Bi、残部Snの第一はんだ合金粉末を10～30容積%、7～11質量%Zn、残部Snの第二はんだ合金粉末を70～90質量%混合した混合粉とペースト状フラックスを混和したソルダペーストであり、溶融した後の組成が7～11質量%Zn、1～5質量%Bi、残部Snとなるように第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末を混合してある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】第一はんだ合金粉末は10～45質量%Bi、残部Snからなる合金の粉末であり、第二はんだ合金粉末は9～15質量%Zn、残部Snからなる合金の粉末であって、10～30容積%の第一はんだ合金粉末と70～90容積%の第二はんだ合金粉末を均一に混合した混合粉の熔融後の組成が7～11質量%Zn、1～5質量%Bi、残部Snとなるように第一はんだ合金粉末と第二混合粉末を混合した混合粉とフラックスとが混和されていることを特徴とする溶ダペースト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプリント基板と電子部品のはんだ付けに用いる溶ダペースト、特にはんだ合金がSn-Zn-Bi系の鉛フリーはんだから成る溶ダペーストに関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器に使用される電子部品は、ディスクリット部品と表面実装部品（Surface Mounted Device：SMD）がある。

【0003】ディスクリット部品は、電子部品本体に長い線状のリードが設置されたもので、ディスクリット部品をプリント基板にはんだ付けする場合はフロー法で行なう。このフロー法とは、ディスクリット部品の長い線状のリードをプリント基板に穿設された孔に表面から挿入した後、プリント基板の裏面にフラックス塗布、予備加熱、熔融はんだとの接触、冷却、等の処理を行なってディスクリット部品のリードとプリント基板のランドとをはんだ付けするものである。

【0004】抵抗やコンデンサーのような単一機能のディスクリット部品は電子部品本体の両側に線状のリードを設置するため、如何に電子部品本体を小さくしても線状リードが突出してしまい、全体の大きさを小さくするには限度があった。またトランジスタやPGAのように多数の線状リードを有するディスクリット部品は、プリント基板の孔に多数の線状リードを完全に挿入することが難しく、時折、線状リードが孔からずれてしまって、線状リードを曲げてしまうことがあった。そこで電子部品の小型化、線状リードの挿入問題から、近年線状リードのないSMDが多用されるようになってきた。SMDをフロー法ではんだ付けすると、高温となった熔融はんだが直接SMD全体に触れて熱損傷を起こさせたり、凹凸のあるはんだ付け部にはんだが付着しなかったりするためフロー法はSMDのはんだ付けに適していない。

【0005】SMDは、抵抗やコンデンサー等の単一機能の電子部品では、本体の両端に電極が形成されたチップ部品となっており、またQFPやSOPのようなICパッケージの電子部品では本体の両側、或るいは本体の四側に多数の板状のリードが設置されたものである。このSMDをプリント基板にはんだ付けする場合は、リフロー法で行な

う。このリフロー法とは、プリント基板のはんだ付け部、即ちSMDの電極や板状リードと一致する箇所にはんだ合金粉末とペースト状フラックスからなる溶ダペーストを印刷や吐出により塗布し、その後、該プリント基板をリフロー炉で加熱してはんだ合金粉末を熔融させることによりプリント基板と表面実装電子部品のはんだ付けを行なうものである。リフロー法は、SMD全体が熔融はんだに触れることがなく、また凹凸に関係なくはんだ付けができるというフロー法にない優れた特長がある。

【0006】このリフロー法では、加熱時にペースト状フラックスの突沸を防ぐと同時に、電子部品やプリント基板への熱影響を少なくするために100～150℃で予備加熱を行ない、その後、溶ダペースト中のはんだ合金粉末を熔融させてはんだ付け部に付着させる本加熱を行なう。本加熱では最高温度となるピーク温度での加熱時間をなるべく短くして電子部品への熱影響を少なくするようにしている。

【0007】リフロー法における加熱温度は、プリント基板に搭載された電子部品に対する熱影響を少なくするため、できるだけ低い本加熱温度で加熱することが推奨されている。この本加熱温度は、プリント基板の大きさ、厚さ、電子部品の実装密度等によって適宜調整するものであり、当然溶ダペーストに用いるはんだ合金粉末を完全に熔融させるために、はんだ合金粉末の液相線温度以上となる。従って、溶ダペーストに用いるはんだ合金粉末は、液相線温度がなるべく低い方が本加熱温度も低くなり、それだけ電子部品に対する熱影響も少なくできるものである。一般に本加熱温度は、溶ダペーストに用いるはんだ合金粉末はんだの液相線温度+20～40℃といわれている。

【0008】従来の溶ダペーストに用いられていたはんだ合金粉末は、Sn-Pb合金であった。Sn-Pbの共晶はんだは、はんだ付け性に優れ、しかも融点が183℃と低いため、この共晶はんだを用いた溶ダペーストの本加熱温度はSMDやプリント基板に対して熱損傷を与えない本加熱温度で済むという優れた特長を有しているものである。SMDやプリント基板を熱損傷させないためには、本加熱温度は230℃以下とし、ここでの加熱時間をできるだけ短くすることが好ましい。

【0009】ところで電子機器は古くなって使い勝手が悪くなったり故障して修理が困難となったりしたものは、地中に埋め立て処分されていた。この埋め立て処分された電子機器に硫黄分を多く含んだ酸性雨が接触すると、酸性雨はSn-Pbはんだから鉛を溶解し、鉛成分を含んだ水が地中深く浸透して地下水を汚染するようになる。この鉛成分を含んだ地下水を長年月にわたって飲料すると、体内に鉛成分が蓄積され鉛中毒を起こすことが懸念されている。そこで最近では、鉛を全く含まない鉛フリーはんだを使用することが推奨されており、溶ダペーストに用いるはんだも鉛フリーはんだとなってきた

いる。

【0010】鉛フリーはんだは、Snを主成分として、これにAg、Cu、Bi、Sb、Zn等を適宜添加して用途に応じた特性を出すようになっている。

【0011】Sn-Ag系は、Sn-3.5Agの共晶組成の融点が220℃であるため、本加熱温度は250℃以上となって電子部品を熱損傷させてしまう。このSn-Ag系に少量のBiやInを添加した場合、固相線温度を下げることはできるが、液相線温度をあまり下げることができないため、本加熱温度がやはり高くなっていた。またこの組成の鉛フリーはんだは、はんだ付け後の表面光沢がなく商品価値が下がるという問題もあった。

【0012】Sn-Cu系は、Sn-0.7Cuの共晶組成の融点が227℃であり、やはり本加熱温度が高くなってリフロー時に電子部品を熱損傷させる。しかも、はんだ付け性が良好でないという問題があった。Sn-Cu系に少量のBiやInを添加しても前述Sn-Ag系と同様に液相線温度を下げることはできない。

【0013】Sn-Bi系は、Sn-57Biの共晶組成の融点が139℃という低い温度であり、本加熱温度が従来のSn-Pb共晶はんだよりもさらに低い温度であるため、リフロー時の電子部品への熱損傷の心配は全くない。しかしながら、かかる組成の鉛フリーはんだは、Biが大量に含有されているため非常に脆い性質を有しており、はんだ付け後、はんだ付け部に多少の衝撃が加わっただけで容易に剥離するという問題があった。

【0014】Sn-9Znの共晶組成は融点が199℃であり、本加熱温度が230℃以下で行なえるため、リフロー時の熱損傷は少ない。またこのSn-Zn系に用いるZnは、人体に対して無害な金属であるばかりでなく、大量に産出されるため、価格も非常に安価である。従って、Sn-Zn系鉛フリーはんだは、他の鉛フリーはんだに比べて安全性、経済性の面で非常に優れているものである。

【0015】

【発明を解決するための手段】このSn-9Znはんだ合金の粉末を溶ダペーストに使用した場合、本加熱温度は230℃以下で行なえることから、Sn-Bi系以外の他の鉛フリーはんだよりも本加熱温度を低くすることができる。しかしながら、かかる溶ダペーストは、プリント基板のはんだ付け部周辺が融点の199℃以上になったからといっても、直ぐに熔融するわけではなく、しばらく時間が経過してから熔融するようになる。これは前述のようにプリント基板は大きさ、厚さ、電子部品の実装密度等により部分的に温度差が生じているからである。つまりSn-9Znはんだ合金粉末を用いた溶ダペーストでは、本加熱温度が液相線温度よりも約30℃高い230℃になってもプリント基板全体がはんだの融点(199℃)以上になっていないことがあるため、溶ダペーストは直ぐに熔融しない。そして230℃の温度で少し長い時間をかけているうちにプリント基板全体が199

℃以上になるため、そこではじめて合金粉末が溶け始める。本加熱温度としては比較的低い温度とされている230℃であっても、加熱時間が長引くと電子部品への熱影響出てしまうものである。

【0016】またSn-9Znは、はんだ付け性が悪く、はんだ付け部にボイドやディウエットを大量に発生させるという問題もあった。ここでいうところのボイドとは、はんだ付け部(母材)の表面にはんだに隠れた状態で発生する気泡状の空隙である。はんだ付け部に、このボイドが大量に発生すると、はんだと母材間の接着面積が小さくなるため接着強度が弱くなって、はんだ付け後、電子部品に少しの力がかっただけで、容易に剥離してしまうようになる。

【0017】またディウエットとは、熔融はんだがはんだ付け部全体に完全に濡れ広がらないことである。つまり溶ダペーストの熔融時に熔融したはんだは、一度は、はんだ付け部に濡れるが、部分的に熔融はんだをはじいてしまい、単にメッキされたような状態ではんだがほとんど付着しなくなる。これがディウエットである。このディウエットも、はんだと母材間の接着面積が小さくなるため、接着強度が弱ってしまうものである。

【0018】本発明者らは、温度的、経済的に優れているが、リフロー時間が長くなって電子部品に熱影響を与えたり、ボイドやディウエットが大量に発生したりするというSn-9Znはんだ合金粉末の溶ダペーストの問題点を解決すべく検討を行なった。その結果、リフロー時間は液相線が同一温度の合金であっても固相線温度の低い合金の方が短い加熱時間ではんだ合金粉末を完全に熔融させることが分かった。

【0019】Sn-9Znはんだ合金の固相線温度を下げるためには、熔融温度を下げる効果のあるInやBiをSn-Zn系合金に添加することが考えられる。このうちInは枯渇する金属であるため非常に高価であるばかりでなく、溶ダペーストの合金粉末としてInが含まれていると、フラックスとの反応が激しくなって、溶ダペーストの粘度を短時間で急増させてしまう。粘度の増加した溶ダペーストは、マスクを用いての印刷塗布や細い針先から吐出させるディスペンサーでの塗布ができなくなってしまうものである。

【0020】BiはInほど高価でなく、また溶ダペーストの合金粉末中に含まれていてもフラックスとの反応が少ないという溶ダペーストには問題のない金属である。Sn-Znの共晶近辺の合金にBiを添加すると、固相線温度を下げることはできる。Biは大量に添加すると、脆性が現れ、はんだ付け後、はんだ付け部に加わった衝撃や振動で簡単に剥離してしまう。そのためSn-Zn共晶近辺の合金に添加するBiの添加量は1~5質量%が適当である。Sn-Zn共晶近辺の合金へのBiの添加量が1質量%よりも少ないと、固相線温度を下げる効果が現れず、しるかに5質量%を超えて添加すると脆性が現れて、はん

だ付け部の機械的強度が弱くなってしまう。

【0021】本発明では、本加熱温度をなるべく低い温度とするため、液相線温度をSn-Zn共晶の199°Cよりも少し高い温度である205°Cまでとした。ここでの液相線温度とは、示差熱分析(DSC)のピーク温度である。液相線温度を205°C以下にするためには、Znの添加量は7~11質量%にしなければならない。Znの添加量が7質量%より少なかったり、11質量%より多くなったりすると、液相線温度が210°C以上になって、本加熱温度も高くせざるを得ず、電子部品を熱損傷させてしまうことになる。

【0022】7~11Zn、1~5Bi、残部Snの組成の鉛フリーはんだ、例えばSn-8Zn-3Biは固相線温度が190°C、液相線温度が196°Cであり、固相線温度と液相線温度の温度差が6°Cである。このはんだ合金粉末を用いたソルダペーストは、リフロー時、プリント基板が固相線温度の190°Cになると熱容量の小さい部分では溶融が始まり、液相線温度の196°Cを超えて本加熱温度、例えば230°Cに到達するころには熱容量の大きい部分も溶融するため、ソルダペーストの未溶融はなくなる。つまりSn-Zn系の合金にBiを少量添加した合金は、固相線温度が下がるため、リフロー時には短時間で未溶融がなくなるという特長を有したものである。

【0023】このように7~11質量%Zn、1~5質量%Bi、残部Snからなるはんだ合金粉末を用いたソルダペーストは、短時間で未溶融がなくなるという効果があるが、Sn-9Znはんだ合金粉末のソルダペーストと同様、はんだ付け部にボイドやディウエットが多量に発生するという問題は残っている。

【0024】本発明は、リフロー時にソルダペーストの未溶融がなく、しかもボイドやディウエットの発生がきわめて少ないというソルダペーストを提供することにある。

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ボイドやディウエットが発生する原因について鋭意研究を行なった結果、次のような現象で発生することが判明した。例えばSn-8Zn-3Biを用いたソルダペーストのリフロー法におけるボイドの発生のメカニズムは、先ず100~150°Cの予備加熱時にはんだ合金粉末の固相線温度よりも低い軟化点のフラックスが液化する。液化したフラックスは合金粉末の粒子間に留まっている。そして加熱温度がさらに高まると液状フラックスは気化してガスとなり、合金粉末は固相線温度の190°Cを超えると溶け始める。このとき合金粉末は全体が溶け始めるため、フラックスのガスは合金粉末の粒子間に留まり、それがボイドとなってしまうものである。

【0026】またこのSn-8Zn-3Bi合金の粉末を用いたソルダペーストにおけるディウエットの発生のメカニズムは、Sn-8Zn-3Bi合金自体の濡れ性が悪いため、

ソルダペーストのはんだ合金粉末が溶融しても広がらず、凝縮した状態のディウエットとなってしまうものである。

【0027】本発明者らは、Sn-Zn-Bi系鉛フリーはんだのソルダペーストにおいてボイドやディウエットが発生させない手段について検討を重ねた結果、固相線温度と組成が異なる二種のはんだ合金粉末を混合するとともに、該二種のはんだ合金粉末を一定割合で混合するとボイドやディウエットが発生しないことを見出し、本発明を完成させた。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明は、第一はんだ合金粉末は10~45質量%Bi、残部Snからなる合金の粉末であり、第二はんだ合金粉末は9~15質量%Zn、残部Snからなる合金の粉末であって、10~30容積%の第一はんだ合金粉末と70~90容積%の第二はんだ合金粉末を均一に混合した混合粉の溶融後の組成が7~11質量%Zn、1~5質量%Bi、残部Snとなるように第一はんだ合金粉末と第二混合粉末を混合した混合粉がフラックスと混和されていることを特徴とするソルダペーストである。

【0029】本発明は、組成の異なる第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末を用い、これら二種のはんだ合金粉末を混合した混合粉とフラックスとを混和したソルダペーストである。第一はんだ合金粉末は、濡れ性が良好なSn-Bi合金の粉末であり、第二はんだ合金粉末は濡れ性が乏しいSn-Zn合金の粉末である。

【0030】第一はんだ合金粉末の組成は10~45質量%Bi、残部Snである。第一はんだ合金粉末は、共晶組成でなく固相線と液相線の温度差が25°C以上となる組成でなければならない。つまり第一はんだ合金粉末は、固相線温度が139°Cであり、液相線温度は169°C以上のものである。このように固相線温度と液相線温度の差を25°C以上としたのは、リフロー時、第二はんだ合金粉末よりも固相線温度の低い第一はんだ合金粉末が先に溶けるが、このとき溶け始めから完全に溶け終わるまでの半溶融状態の時間が長いと、予備加熱で液化したフラックスを粘度の高い半溶融状態のはんだが時間をかけて徐々にはんだの外に追い出すことができるからである。しかしながら、この第一はんだ合金粉末は、固相線温度と液相線温度があまり離れていないと、半溶融状態の時間が短くなるため、液化したフラックスを完全に外に追い出すことができなくなる。

【0031】第二はんだ合金粉末の組成は7~11Zn、残部Snである。第二はんだ合金粉末は、固相線温度が199°Cであり、前述第一はんだ合金粉末の固相線温度の139°Cよりも60°C高くなっている。第一はんだ合金粉末の固相線温度と第二はんだ合金粉末の固相線温度の差が大きいと濡れ性の良好な第一はんだ合金粉末が濡れ性に劣る第二はんだ合金粉末よりも先に溶融すること

で、はんだ付け部に第一はんだ合金のメッキを形成する。

【0032】本発明では、第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末の混合割合を第一はんだ合金粉末が10～30容積%、第二はんだ合金粉末が70～90容積%にしてある。このような容積割合にした理由は合金粉末には空隙があり、該空隙の容積が10～30容積%であり、固相線温度の低い第一はんだ合金粉末が先に溶解したときに、空隙間に存在している液状フラックスを追い出して第二はんだ合金粉末間に溶解した第一合金が充填

(実施例1)

第一はんだ合金粉末：Sn-15Bi合金粉末 20容積%

第二はんだ合金粉末：Sn-10Zn合金粉末 80容積%

(第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末の溶解後の組成：Sn-8Zn-3Bi)

第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末の混合粉末：900g

樹脂系ペースト状フラックス : 100g

【0034】

(実施例2)

第一はんだ合金粉末：Sn-20Bi合金粉末 15容積%

第二はんだ合金粉末：Sn-10Zn合金粉末 10容積%

(第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末の溶解後の組成：Sn-8Zn-3Bi)

第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末の混合粉末：900g

樹脂系ペースト状フラックス : 100g

【0035】

(比較例1)

Sn-8Zn-3Bi合金粉末 : 900g

樹脂系ペースト状フラックス : 100g

【0036】

(比較例2)

第一はんだ合金粉末：Sn-57Bi合金粉末 300g

第二はんだ合金粉末：Sn-9Zn合金粉末 700g

(第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末の溶解後の組成：Sn-6.2Zn-17.1Bi)

第一はんだ合金粉末と第二はんだ合金粉末の混合粉末：900g

樹脂系ペースト状フラックス : 100g

【0037】上記実施例と比較例の溶ダペーストをリフロー法によりSMDとプリント基板のはんだ付けを行なった。本加熱温度は230℃、本加熱時間(ピーク温度の加熱時間)は20～60秒である。その結果、実施例の溶ダペーストではんだ付けしたはんだ付け部にはボイドやディウエットの発生がきわめて少なく、また溶ダペーストを印刷塗布したはんだ付け部全域にはんだが均一に付着していた。一方、比較例1の溶ダペーストはボイドやディウエットが大量に発生しており、また比較例2の溶ダペーストはディウエットは少ないがボイドが大量に発生していた。

できるようにするためである。このとき、第一はんだ合金粉末の量が10容積%よりも少ないと第二はんだ合金粉末間を完全に充填することができなくなってボイドが発生してしまう。しかるに第一はんだ合金粉末が30容積%よりも多いとリフロー時溶ダペーストの印刷塗布部よりも広がると言うダレを起こしたり、微小はんだボールが発生させたりする。

【0033】

【実施例】

【0038】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の溶ダペーストは、リフロー時の本加熱温度を低くして電子部品への熱影響を少なくできるばかりでなく、ピーク時間を短くしても、はんだ合金粉末の未溶解がないため接着不良が少なく、またははんだ付け部にボイドやディウエット等、接着強度を弱める欠陥がきわめて少ないため、信頼性のあるはんだ付け部が得られるという従来の鉛フリーはんだを用いた溶ダペーストにはない優れた効果を奏するものである。